

Barrier composite films and method for producing the same

Patent number: CN1176173
Publication date: 1998-03-18
Inventor: MURAI TAKAAKI (JP); MIYAKE RYUTA (JP)
Applicant: DAICEL CHEM (JP)
Classification:
- **international:** B29D9/00; B32B27/16
- **european:**
Application number: CN19970117761 19970829
Priority number(s): JP19960232888 19960903

Also published

 EP0829!
 US5942:
 JP10076
 EP0829!

Abstract not available for CN1176173

Abstract of correspondent: **EP0829507**

A barrier composite film comprises a base film, an anchor coat layer, an inorganic layer such as a silicon oxide layer, and a coating layer containing a silane coupling agent and a barrier resin (e.g., a vinylidene chloride-series copolymer, an ethylene-vinyl alcohol copolymer), the layers being formed on at least one side of the base film in the order of reference. The anchor coat layer may be made of (A) a chlorine-containing resin such as a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, a polyisocyanate compound, and (C) a saturated polyester resin having a glass transition temperature of -10 DEG C to 20 DEG C and being substantially unreactive to the components of the coating layer. A heat-sealing layer may be formed on the surface of the coating layer or the other side of the base film. This composite film provided with the inorganic layer can avoid a loss of its adhesive properties and barrier properties even under severe conditions such as retort treatment.

22

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B29D 9/00

B32B 27/16



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97117761.9

[43]公开日 1998 年 3 月 18 日

[11] 公开号 CN 1176173A

[22]申请日 97.8.29

[30]优先权

[32]96.9.3 [33]JP[31]232888/96

[71]申请人 大寰璐化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 三宅 毫太 村井孝明

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阻气复合薄膜及其制造方法

[57]摘要

一种阻气复合薄膜，包括底膜层、粘固涂层、无机薄层例如氧化硅层、和含有硅烷偶联剂和阻隔树脂层（例如，偏二氯乙烯系共聚物，乙烯-乙烯醇共聚物）的涂层。这些层按以上顺序形成在底膜的至少一面上。所说的粘固涂层可由（A）含氯树脂例如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、（B）多异氰酸酯化合物和（C）玻璃化温度为-10℃至 20℃并基本上不与组分（B）反应的饱和聚酯树脂。热封合层可形成在涂层或底膜的另一面上。设置无机薄层的此种复合薄膜甚至在蒸锅处理的严酷条件下也能避免其粘合性与阻隔性的损失。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、一种阻气复合薄膜，包括底膜层、在所说的底膜层的至少一面上形成的粘固涂层、在所说的粘固涂层上形成的无机薄层和含有硅烷偶联剂并在
5 所说无机薄层上形成的阻隔树脂层。

2、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的底膜层包括聚丙烯、聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚酰胺中的任何一种。

3、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的粘固涂层包括(i)一种至少含有含氯树脂的粘固涂料组合物，或(ii)一种含多异氰酸酯化合物和至少一
10 种选自含氯树脂和饱和聚酯的树脂的粘固涂料组合物。

4、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的粘固涂层包括(A)含氯树脂，(B)多异氰酸酯化合物，和(C)玻璃化温度为 -10°C 至 20°C 并基本上与多异氰酸酯化合物不反应的饱和聚酯树脂。

5、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的含氯树脂是包含至少作
15 为单体组分的氯乙烯和醋酸乙烯的氯乙烯-醋酸乙烯酯系共聚物。

6、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的多异氰酸酯化合物(B)是一种每分子至少具有二个异氰酸酯基和分子量为 $150 \sim 1000$ 的化合物。

7、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的饱和聚酯树脂(C)是一种具有羟值为0到 15 mg KOH/g 或酸值为 $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 的非结晶饱和聚
20 酯。

8、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的饱和聚酯树脂(C)的数均分子量为 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 。

9、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的粘固涂层包含，相对于100份重量的含氯树脂(A)，为 $10 \sim 500$ 份重量的多异氰酸酯化合物(B)和1~
25 50份重量的饱和聚酯树脂(C)。

10、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的粘固涂层包含，相对于100份重量的玻璃化温度为 $25 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 与酸值为 $0 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ 的非晶性的热塑性的含氯树脂(A)，为 $25 \sim 400$ 份重量的每分子具有三个或更多个异氰酸酯基且分子量为 $150 \sim 1000$ 的多异氰酸酯化合物(B)，和 $2 \sim 50$ 份重
30 量的玻璃化温度为 $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 、数均分子量为 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 和羟值为 $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 和酸值为 $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 的非结晶饱和聚酯(C)。

11、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的无机层是用至少一种的选自元素周期表的2A族元素、过渡元素、2B族元素、3B族元素、4B族元素和6B族元素的金属氧化物形成的。

12、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的无机层是用一种选自元素周期表的3B族元素或4B族元素的氧化物形成的。

13、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的无机层具有厚度为100~5000埃。

14、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的阻隔树脂层包含偏二氯乙烯系共聚物或乙烯-乙烯醇共聚物。

15、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的硅烷偶联剂具有至少一种选自卤原子、环氧基、氨基、羟基、巯基、羧基、乙烯基和(甲基)丙烯酰基、烷氧基的官能基。

16、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的硅烷偶联剂是由下式所示的化合物,



式中Y是一选自卤原子、环氧基、氨基、巯基、羧基、乙烯基和(甲基)丙烯酰基的官能基;R代表烷基;和X代表一相同或不同的烷氧基,n为0或1。

17、如权利要求16的阻气复合薄膜,其中所说的由R代表的烷基是C₁-4亚烷基或C₅-8环烯基-C₁-4烷基,所说的环烯基的双键被环氧化,而X是相同或不同的甲氧基或乙氧基。

18、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中相对于100份重量的阻隔树脂,硅烷偶联剂的份数为0.05~10份重量。

19、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的阻隔树脂层的厚度为0.05~15μm。

20、如权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的阻隔树脂层的厚度T(μm)与所说的无机层的厚度t(μm)之比(T/t)为0.1~1500。

21、权利要求1的阻气复合薄膜,其中所说的薄膜包括:

由聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰胺制成的底膜,

含有(i)至少含氯树脂,或(ii)多异氰酸酯化合物和或一种含氯树脂或饱和聚酯树脂或两者的粘固涂层,

由金属氧化物组成的并具有透明性的无机层, 和
包括硅烷偶联剂和或偏二氯乙烯系共聚物或乙烯- 乙烯醇共聚物的阻
隔树脂层,

所说的各层按此顺序形成在所说的底膜的至少的一面上。

- 5 22、一种包括底膜层、在所说的底膜层的至少一个表面上形成的粘固涂
层、在粘固涂层上形成的无机氧化物薄层、和在无机氧化物薄层上形成的阻
隔树脂层的阻气复合薄膜, 其中所说的粘固涂层的弹性模量为 0.1×10^1 至 1×10^3 N/m m².

- 10 23、一种包括底膜层、在所说的底膜层的至少一个表面上形成的粘固涂
层、在粘固涂层上形成的无机氧化物薄层和在无机氧化物薄层上形成的阻隔
树脂层的阻气复合薄膜, 其中所说的阻隔树脂层在经 120 °C 的 30 分钟的蒸锅
处理后对底膜层的剥离强度不低于 100 g/15mm.

- 15 24、一种如权利要求 23 的阻气复合薄膜, 其中所说的复合薄膜在经 120
°C 的 30 分钟的蒸锅处理后具有不高于 $2 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 的氧气透过率和不高
于 $3 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 的水蒸汽透过率, 条件为底膜层的厚度为 10 ~ 30 μm 和包
括粘固涂层、无机层和阻隔树脂层的涂层的厚度为 0.5 ~ 5 μm .

- 20 25、一种如权利要求 23 的阻气复合薄膜, 其中所说的复合薄膜在 25 °C
具有不高于 $1 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 的氧气透过率和在 40 °C 和 90%R.H. 下具有不高于
 $3 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 的水蒸汽透过率, 条件为底膜层的厚度为 10 ~ 30 μm 和包括
粘固涂层、无机层和阻隔树脂层的涂料层的厚度为 0.5 ~ 5 μm .

- 25 26、一种如权利要求 23 的阻气复合薄膜, 其中所说的粘固涂层包括(A)
含氯树脂、(B)多异氰酸酯化合物和(C)玻璃化温度为 - 10 °C 至 20 °C 的基本
不反应的饱和聚酯树脂, 形成的粘固涂层的树脂组合物的弹性模量为 1×10^1
- 5×10^2 N/mm².

- 25 27、一种如权利要求 1 的阻气复合薄膜, 其中所说的底膜的另一面或阻
隔树脂层表面被聚合物层所覆盖。

28、一种如权利要求 27 的阻气复合薄膜, 其中所说的聚合物层是热封
合层。

- 30 29、一种生产阻气复合薄膜的方法, 包括在底膜层的至少一面上, 按以
下的顺序形成粘固涂层、无机薄层和含硅烷偶联剂的阻隔树脂层。

30 30、一种如权利要求 29 的生产阻气复合薄膜的方法, 包括在涂层或底
层的另一面上形成聚合物层。

阻气复合薄膜及其制造方法

10 本发明涉及一种对水蒸汽、氧气及芳香组分具有卓越的阻气性并适于作为干燥食品的保藏膜、食品蒸锅处理或微波加热用膜、医药制品及精密电子器件的包装薄膜、制造气球或热空气球用薄膜和其它应用的薄膜，及其生产方法。

15 传统的工艺已建议，可以通过用无机氧化物薄层涂覆底膜来改进底膜的阻隔性。此外，被设置在无机氧化物薄层上的树脂层赋予所说的阻气薄膜以热封合性并保护所说的无机氧化物薄层。

例如，日本公开特许申请№.237940/1988(JP - A - 63 - 237940)披露一种复合薄膜，它包括一层通过溅涂形成的氧化铟或氧化锡的金属氧化物薄层，和一层在其上形成的乙烯-丙烯共聚物或类似物的热封合层。日本公开特许申请№.202435/1989(JP - A - 1 - 202435)和日本公开特许申请
20 №.202436/1989(JP - A - 1 - 202436)披露用于微波加热和食品蒸锅加工的包装材料，在该材料中底膜的表面被一层蒸汽淀积的氧化硅层以及一层热封合层或保护层所覆盖，所说的热封合层是通过层合聚丙烯薄膜或其他的热封合树脂薄膜形成的，而保护层是通过层合一层薄膜或涂布热固性树脂形成的。

25 然而，在聚合物层是通过挤出层合法形成的情况下，由于在加工过程中所产生的热和外力之故而在无机薄层上形成裂纹或缺陷，使薄膜的阻气性大大地降低。用于薄膜层合的干层合法也受到层合薄膜或涂布粘合剂期间的外力的影响，并因此可能损坏形成在底膜上的无机薄层。在利用涂布工艺在无机薄层上形成保护层的的情况下，外部的机械力马上破坏无机薄层而只获
30 得被大大地降低的阻隔性，没有提及涂层妨碍产生阻隔性。所有的上述薄膜，包括通过将偏二氯乙烯系树脂或类似物层合或涂布到被设置在底膜上的无机氧化物薄层所制造的薄膜，无机氧化物薄层对底膜的粘合性受到限制。此外，当这些薄膜被用作包装材料而受到外部机械力或被暴露在高温/高湿度的环境下时，不可能期望在长时期内能保持其高的粘合性和阻隔性。尤其

5 是,当被暴露在严酷条件下,例如在煮沸过程或蒸锅处理过程(蒸锅处理)时,这些薄膜的粘合性和阻隔性明显地降低。

日本公开特许申请№.86539/1996(JP - A - 3 - 86539)披露一种可蒸煮的包装薄膜,它是通过用由多异氰酸酯化合物与饱和聚酯多羟基化合物组成的活性、双组分、可固化树脂组合物涂布底膜表面并在该涂布的表面上形成氧化硅薄层而制成的。在日本公开特许申请№.278946/1991(JP - A - 3 - 278946)中披露一种蒸锅处理用的包装材料,它包括按顺序设置在底层表面上的一层粘固涂层、一层金属氧化物薄层和一层热封合层。日本公开特许申请№.173137/1992(JP - A - 4 - 173137)披露一种对氯和氢气具有良好阻隔性的、用于气球的层合制品,它是通过在薄膜上形成一层双组分、可固化的聚氨酯或类似物的底涂层,在所说的底涂层上设置一层无机氧化物薄层,和用氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚酰胺、聚酯或丙烯酸树脂,或用热熔涂料组合物涂覆所说的无机氧化物薄层而制造的。

日本特许申请出版物№.18395/1996(JP - B - 8 - 18395)披露一种蒸汽淀积薄膜,它包括一底膜,一层形成在底膜上的双组分、可固化的聚氨酯和5 ~ 30%重量氯乙烯-醋酸乙烯共聚物的混合物层,和一层淀积在所说的混合物层上的金属氧化物例如氧化镁的蒸汽淀积层。此文献教导,使用由多羟基化合物组分和多异氰酸酯组分组成的活性双组分可固化的聚氨酯以防止水的透过,和使用氯乙烯-醋酸乙烯共聚物以增大蒸汽淀积层的粘合性。

日本公开特许申请№.131590/1993(JP - A - 5 - 131590)披露一种通过将氧化硅薄膜淀积在底膜的至少一面上,在其上涂布一层具有端氨基的硅烷偶联剂,和在上述的层上层合一层具有酸酐基的树脂层而生产的层合薄膜。日本公开特许申请№.239537/1991(JP - A - 3 - 239537)披露一种层合薄膜,它包括底膜和按以下顺序层合在底膜上的第一层氧化硅的透明层、第二层硅烷偶联剂的透明层、和另一压敏或热敏粘合剂透明层。

30 这些复合薄膜能提高底膜与无机氧化物薄层之间的粘合强度。然而,在正常状态下(即,在薄膜受到蒸锅处理之前)显示高的粘合性和阻隔性的复合薄膜,当它被用作蒸锅处理用的薄膜时却不能保持良好的阻隔性和底膜与无机氧化物薄层之间的粘合性。在蒸锅处理后和在正常状态(蒸锅处理之前)下,这些薄膜不可能将底膜与无机氧化物薄层之间的粘合性和薄膜的阻隔性

- 5 保持在高标准或水平下。此外，活性双组分可固化树脂组合物的涂布层的粘性往往会引起粘连，造成薄膜收卷或复卷困难。于是，生产率被迫降低。由于多羟基化合物组分和多异氰酸酯化合物是相互反应的，因此所制备的或所用的双组分可固化的聚氨酯不能被重复地使用并且只能在浪费使用底涂层树脂组合物的情况下被废弃掉。
- 10 就更进一步的要求来说，食品、医药制品以及精密电子器件用的包装薄膜需要具有高的透明度以便能看出内容物和有良好的外观。然而，在上述的复合薄膜中，无机薄层粘合性的下降可能还伴有透明度下降。
- 因此，本发明的目的是提供一种不仅在底膜与无机薄层之间的粘合性得到重大改进、而且在阻隔性方面也得到重大改进的阻气复合薄膜，并且还提
- 15 供这种薄膜的制造方法。
- 本发明的另一个目的是提供一种阻气复合薄膜及其制造方法，该薄膜在底膜与无机薄层之间保持高的粘合性同时也能防止阻隔性的变劣，而且，甚至在当外部机械力例如弯曲或揉皱力作用于薄膜时或当薄膜被暴露于严酷条件下时，即，在由蒸锅处理、微波加热等引起的高温和高湿度的环境下，
- 20 本发明的再一个目的是提供一种阻气复合薄膜以及制造所说的薄膜的方法。这种阻气复合薄膜不管涂层可能多薄，由于具有高的粘合性和高的阻隔性而能长期保存其中的内容物同时防止其变坏或变质的。
- 本发明的又一个目的是提供一种在印刷或层合后残余溶剂量大大地减少的阻气复合薄膜及其制造方法。
- 25 本发明的进一步的目的是提供一种阻气复合薄膜及其制造方法。所说的方法能有效地使用粘固涂料组合物并能确保良好的生产率。
- 本发明的还有一个目的是提供一种具有高透明度和清楚地见到其内容物并且被用作食品、医药产品、精密电子零件等的包装薄膜的阻气复合薄膜及其制造方法。
- 30 本发明的发明人已通过深入研究而达到了上述的目的，并发现一种包括一底膜、一层设置在底膜表面的粘固涂层、一层形成在粘固涂层上的无机层、一层通过涂布含硅烷偶联剂的涂布用混合料而在无机层上形成的涂布层的薄膜不仅能提高无机层对底膜的粘合性而且还能提高阻气性，而所说的阻气性并不受外部机械力或高温/高湿环境的影响。本发明是基于以上的发

5 现而完成的。

本发明的阻气复合薄膜是由一底层、一粘固涂层、一无机层、一含有硅烷偶联剂的阻隔层构成的，其中所说的底膜的至少一面按照推荐的顺序用另外的层涂覆。所说的底膜层可用各种聚合物，仅例举几种，如烯烃聚合物、聚酯和聚酰胺来形成。所说的粘固涂层可用，例如，一种至少含有含氯树脂的树脂组合物或一种包括多异氰酸酯化合物、含氯树脂和饱和聚酯树脂的树脂组合物构成。所说的无机层包括，例如，元素周期表的 2A 族元素、过渡元素、2B 族元素、3B 族元素、4B 族元素和 6B 族元素的各种金属单质以及它们的无机化合物。所说阻隔树脂层是通过涂布含硅烷偶联剂(例如，具有至少一个选自卤素原子、环氧基、氨基、羟基、巯基、乙烯基、羧基、(甲基)丙烯酰基以及烷氧基的硅化合物)和阻隔树脂(例如，偏二氯乙烯系共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物)的涂料组合物而形成的。

所说的底膜的另一面(未被上述层覆盖的表面)或阻隔树脂层可被聚合物层例如热封合层覆盖。

本发明的阻气复合薄膜是一种包括，按推荐的顺序，形成在底膜的至少一个面上的粘固涂层、无机氧化物薄层和阻隔树脂层的薄膜。所说的阻气复合薄膜还包括(1)其中粘固涂层的弹性模量为 $0.1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^3 \text{N/mm}^2$ 的阻气复合薄膜，(2)其中粘固涂层在 120 °C 蒸锅处理 30 分钟后从底膜层剥离的剥离强度不低于 100 g/15mm 的阻气复合薄膜。所说的阻隔树脂层含有硅烷偶联剂。

在本说明书中，术语“阻隔树脂层”意指含阻隔树脂的层，在对厚度为 2 μm 的薄膜进行测定时，它显示氧气透过率在 25 °C 为不高于 20 $\text{cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 并且水蒸汽透过率在 40 °C 和 90% R.H. 下为不高于 20 $\text{g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 。术语“热封合层”包括不仅能通过热封合剂而且也能通过其他的粘合工艺例如脉冲封合、高频粘合和超声粘合的热封合层。

30

[底膜层]

作为构成底膜层的聚合物可以例举的有各种成膜聚合物，例如聚烯烃如聚乙烯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、离聚物、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚-4-甲基戊烯-1、等等；聚酯如聚对苯二甲酸亚烷基酯(例如，聚对苯

- 5 二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚萘二甲酸亚烷基酯(例如, 2, 6 - 萘二甲酸乙二醇酯)、等等; 聚酰胺如尼龙 6、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 6/66、尼龙 66/610、尼龙 MXD 等等; 聚氯乙烯; 偏二氯乙烯系树脂如聚偏二氯乙烯、偏二氯乙烯 - 氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯 - 丙烯腈共聚物、偏二氯乙烯 - (甲基)丙烯酸酯共聚物等等; 苯乙烯树脂例如聚苯乙烯、苯乙烯 - 丙烯腈共聚物、苯乙烯 - 丙烯腈 - 丁二烯共聚物等等; 聚乙烯醇; 聚酰胺酰亚胺; 聚酰亚胺; 聚醚酰亚胺; 聚碳酸酯; 聚砒; 聚醚砒; 聚(醚醚酮); 聚丙烯酸酯; 聚苯硫; 聚苯氧; 聚对二甲苯; 聚丙烯腈; 氟树脂如聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、氟乙烯 - 丙烯共聚物等等; 纤维素聚合物如赛璐玢; 盐酸橡胶; 和含有上述聚合物成分的共聚物。这些聚合物能单独或混合使用。
- 10
- 15

所说的底膜层可以含各种添加剂, 例如, 稳定剂如抗氧剂、紫外吸收剂、热稳定剂等等; 抗静电剂如阳离子、阴离子、非离子或两性抗静电剂; 成核剂; 烃聚合物如苯乙烯树脂、萘烯树脂、石油树脂、二环戊二烯树脂; 香豆酮(chmarone)树脂如香豆酮 - 茚树脂、酚醛树脂、松香及其衍生物以及相应的氢化树脂; 增塑剂; 填料; 各种蜡例如高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸或其盐、高级脂肪酸酯、矿物或植物源的天然蜡、合成蜡例如聚乙烯; 微粒润滑剂包括细粉碎的矿物润滑剂例如硅石系粉末和氧化铝系粉末和细粉碎的有机润滑剂例如聚乙烯系粉末和丙烯酸粉末; 以及着色剂。

20

底膜层的透光率可以按需要来选定。从对内容物的充分可见性和包装产品的外观考虑, 在白光下的总透光率一般不低于 40%, 优选为不低于 60%, 更优选为不低于 80%。

25

所说的底膜优选由烯属聚合物(特别是聚丙烯系聚合物), 聚酯(特别是聚对苯二甲酸亚烷基酯如对苯二甲酸乙二醇酯), 聚酰胺, 苯乙烯聚合物, 乙烯 - 乙烯醇共聚物, 聚碳酸酯, 聚丙烯腈或类似物制成。其中, 烯属聚合物、聚酯和聚酰胺在透明度、机械强度和包装质量方面尤其符合要求。

30

作为适于蒸锅处理或微波加热用的食品包装材料来说, 优选的材料包括具有高的透明度、机械强度、包装质量和卓越的耐热性的聚合物, 例如聚丙烯、聚酯、聚酰胺、乙烯 - 乙烯醇共聚物、聚碳酸酯和聚丙烯腈。作为底膜层的特别优选的聚合物包括聚丙烯、聚酯和聚酰胺。

5 所说的底膜层可以是单层薄膜也可以是包括一层或多层聚合物层的层合薄膜。底膜层的厚度并不是关键性因素并且在考虑所希望的包装质量、机械强度、柔软性等等条件下合适地选定。底膜的厚度一般约为 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 、优选为约 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更优选为约 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ (例如, 约 $10 \sim 30 \mu\text{m}$)。

10 所说的底膜层能通过常规的成膜工艺包括, 例如, 熔体成型法(如吹胀法和 T 形模头法)和使用溶液的铸塑法来形成。底膜层可以是未取向的薄膜或是单轴向或双轴向取向薄膜。取向方法包括已知的牵引或拉伸法例如辊牵引或拉伸法、压延牵引或拉伸法、带式牵引或拉伸法、拉幅法、管式牵引或拉伸法或这些方法的结合。所说的牵引或拉伸比可根据希望的薄膜特性审慎地选择。例如, 所说的比率, 在至少一个方向上, 可为约 $1.5 \sim 20$ 、优选约为 $2 \sim 15$ 。

所说的底膜层的至少一个面可预先进行表面处理。所说的表面处理包括电晕放电处理、等离子体处理、辉光放电处理、逆向溅涂处理、火焰处理、铬酸处理、溶剂处理、表面糙化处理等等。通过在底膜层的表面处理过的面上形成一粘固涂层能得到改进的粘合性。

20 [粘固涂层(底涂层)]

本发明的第一个特征是在底膜层与形成在底膜的至少一面上的无机层(特别是透明的无机层)之间插入一层粘固涂层(或底涂层), 由此极大地改进了复合薄膜的阻隔性和底膜层与无机层之间的粘合性。就不损失粘合性、耐蒸煮性(耐蒸锅处理)或其他性能而言, 粘固涂层可由各种树脂例如热塑性树脂、热固性树脂、活性射线固化的或光固化的树脂(例如, 电子束固化树脂, 25 紫外线固化树脂)及类似物制成。所说的底涂层的典型组分是热塑性树脂例如丙烯酸树脂, 氯乙烯-醋酸乙烯共聚物, 聚乙烯缩丁醛, 聚碳酸酯, 硝基纤维素, 醋酸纤维素和其他的纤维素聚合物, 以及松香改性的马来酸树脂; 热固性树脂例如聚氨酯系树脂, 脲系树脂, 蜜胺系树脂, 脲-蜜胺系树脂和 30 环氧树脂; 和光固化树脂例如环氧(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。这些树脂可以单独地或以二种或多种树脂的混合物形式使用。

优选的粘固涂层实际上可以是软粘固涂层, 包括(I)一层至少含有(A)含氯树脂的粘固涂层, 和(II)含有(B)多异氰酸酯化合物、和(A)含氯树脂和/或(C)饱和聚酯树脂的粘固涂层。特别优选的粘固涂层可由, 例如, 含氯树脂

5 (A)、多异氰酸酯化合物(B)、饱和聚酯树脂(C)和其他成分制成。理想的饱和
聚酯树脂(C)是柔软的并与多异氰酸酯化合物基本上不反应的。如果使用与
多异氰酸酯化合物(B)反应的聚酯多羟基化合物作为饱和聚酯树脂(C)的话,
所得到的薄膜在蒸锅处理后其粘合性和阻气性会在很大的程度上下降。这可能
10 是由于交联反应之故。因此,在本发明中使用柔软的并基本上不反应的饱
和聚酯树脂是有利的。当多异氰酸酯化合物(B)和所说的柔软的和反应的
饱和聚酯树脂以混合物形式被使用的话,由于含氯树脂(A)之故,粘固涂层的
粘连性能得到改进。当然术语“基本上不反应的”应被解释为不产生交联
的或硬化的产品。对含氯树脂(A)、多异氰酸酯化合物(B)和饱和聚酯树脂(C)
的说明如下。

15 [(A)含氯树脂]

所说的含氯树脂,一般说,包括含氯单体的均聚物或共聚物(共聚物由
含氯单体与可共聚单体形成),由含氯单体、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯和其
他氯化聚烯烃通过接枝共聚产生的接枝共聚物。

20 所说的含氯单体包括,仅例举一些,氯乙烯和偏二氯乙烯,能单独或以
混合物形式使用。优选的含氯单体是氯乙烯。可共聚的单体包括,例如,烯
烃(例如乙烯、丙烯),乙烯基酯(例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯),乙烯基氯
化物(如丙烯腈), (甲基)丙烯酸酯(例如 C₁-12 烷基的丙烯酸酯)和其他。这些
可共聚的单体可以单独或混合使用。此外,如果仅添加少量的话,可共聚的
羧酸及其衍生物(例如,丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,马来酐,马来酸,
25 马来酸单烷基酯,马来酸二烷基酯,富马酸或其相应于马来酸衍生物的衍生
物)可作为可共聚的单体使用。

所说的接枝共聚物包括,例如,通过将氯乙烯(VCl)接枝共聚到乙烯-醋
酸乙烯共聚物(EVA)而产生的接枝共聚物,通过将氯乙烯接枝共聚到聚氨酯
而产生的接枝共聚物,等等。

30 理想的含氯树脂包括聚(氯乙烯),氯乙烯基共聚物[例如,至少包括氯乙
烯和作为单体组分的可共聚单体(特别是醋酸乙烯酯等等)的基于氯乙烯的共
聚物(特别是氯乙烯-醋酸乙烯系共聚物)],优选的含氯树脂还包括包含三种
或更多种组分的共聚物。这样的多组分聚合物,除了包括上述二种组分—氯
乙烯和可共聚单体外,还包括可聚合的羧酸、它的衍生物(例如,马来酐)或

5 类似物作为第三种组分。

氯乙烯与可共聚单体(例如醋酸乙烯)之比可根据可共聚单体的品种具体选定。例如, 氯乙烯/可共聚单体的比率范围为约 95 / 5 ~ 50 / 50(重量), 优选为约 95 / 5 ~ 65 / 35(重量)。

所说的含氯树脂(A)是基本上与多异氰酸酯化合物不反应的。换句话说, 所说的含氯树脂(A)是与多异氰酸酯化合物(B)不反应的, 或者, 另一种说法是, 甚至在当树脂(A)具有活性氢原子时, 它仅具有低浓度的活性氢原子。含氯树脂的酸值为, 例如, 约 0 ~ 30 mg KOH/g 和优选为约 0 ~ 20 mg KOH/g。所说的酸值是由可聚合的羧酸或其衍生物得出的。

所说的含氯树脂的玻璃化温度一般为约 25 ~ 80 °C(例如, 约 25 ~ 60 °C), 优选为 30 ~ 60 °C 和特别为约 30 ~ 50 °C。

所说的含氯树脂的分子量和聚合度可从对粘合性不产生负面影响的范围内选定。例如, 数均分子量为约 $0.5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$, 优选为约 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$, 更优选为约 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 。平均聚合度为约 100 ~ 1000, 优选为约 150 ~ 800, 更优选为约 200 ~ 700(例如, 约 300 ~ 700)。

20 [(B)多异氰酸酯化合物]

就多异氰酸酯化合物而言, 可使用每分子具有至少二个异氰酸酯基的化合物。所说的异氰酸酯化合物的例子是芳族二异氰酸酯包括 2,4 - 甲苯二异氰酸酯, 2,6 - 甲苯二异氰酸酯, 亚苯基二异氰酸酯, 亚二甲苯基二异氰酸酯, 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 二苯基甲烷二异氰酸酯, 联甲苯胺二异氰酸酯, [双(4 - 异氰酸酯 - 3 - 甲基苯基)甲烷], 三苯基甲烷三异氰酸酯和 1,5 - 萘二异氰酸酯; 脂族二异氰酸酯包括 1,4 - 四亚甲基二异氰酸酯, 1,6 - 六亚甲基二异氰酸酯, 三甲基六亚甲基二异氰酸酯, 1,10 - 十亚甲基二异氰酸酯, 赖氨酸二异氰酸酯和 1,3,6 - 六亚甲基三异氰酸酯; 脂环族二异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯, 氢化亚二甲苯基二异氰酸酯和氢化二苯基甲烷二异氰酸酯; 改性多异氰酸酯等等。改性多异氰酸酯包括, 例如, 通过将多异氰酸酯添加到多元醇、二聚物、具有异氰酸酯环的三聚物、脲基甲酸酯改性的多异氰酸酯、脲改性的多异氰酸酯、buret 改性的多异氰酸酯等等中而形成的加合物。一般说, 在加合物中的多元醇包括具有三或更多个羟基的低分子量多羟基化合物, 例如, 甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和其他